

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-131438  
(43)Date of publication of application : 12.05.2000

---

(51)Int.CI. G01T 1/04  
C09K 11/00  
C09K 11/56  
C09K 11/61  
C09K 11/68  
C09K 11/84  
C09K 11/85  
// A61N 5/10

---

(21)Application number : 10-306475

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
NICHINYU GIKEN KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1998

(72)Inventor : KABURAGI RIYOUSHIYO  
HARUMOTO DAISUKE  
MIZUSAWA HIROMICHI  
NIWA YUKIYO  
SHIRASE HITOSHI

---

## (54) HISTORY INDICATOR FOR RADIATION DOSAGE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To easily and accurately display dosage by including an active species generation organic compound for coloring an electron-donating organic compound by a radiation absorbent, a radiation excitation fluorescent agent, a coloring electron donor organic compound, and radiation.

**SOLUTION:** A radiation absorbent includes such metal as barium and sulfate as a compound containing the metal. A radiation excitation fluorescent agent includes a burnt object indicated by CaWO<sub>4</sub> or the like. A coloring fluorescent electron donor organic compound includes triphenylmethanephthalides. The organic compound is normally colorless or pale and develops color by an active species such as Broensted acid. An active species generation organic compound is a carbon tetrabromide or the like with halogen group and generates an active species irreversibly when irradiated with radiation. In an indicator, an indicator composition with an active species generation organic compound for coloring the electron donor organic compound due to the radiation absorbent, radiation excitation fluorescent agent, coloring electron donor organic compound, and a base sheet is irradiated with radiation.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**\*. NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The radiation dose hysteresis indicator containing a radiation absorbent and/or a radiation excitation fluorescence agent, the electron donor organic compound of coloration nature, and the active species generation organic compound to which coloration of this electron donor organic compound is carried out with a radiation.

[Claim 2] The amount hysteresis indicator of radiation irradiation according to claim 1 characterized by said absorption-of-radiation agent being at least one kind chosen from the compound containing the metal of barium, an yttrium, silver, tin, a hafnium, a tungsten, platinum, gold, lead, a bismuth, a zirconium, and a europium, and this metal.

[Claim 3] The salt said radiation excitation fluorescence agent is indicated to be by CaWO<sub>4</sub>, MgWO<sub>4</sub>, and HfP<sub>207</sub>, ZnS:Ag, ZnCdS:Ag, CsI:Na, CsI:Tl, BaSO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, The amount hysteresis indicator of radiation irradiation according to claim 1 characterized by being at least one kind chosen from the baking object shown by Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, LaOBr:Tm<sup>3+</sup>, BaFCl:Eu<sup>2+</sup>, and BaFBr:Eu<sup>2+</sup>.

[Claim 4] The amount hysteresis indicator of radiation irradiation according to claim 1 characterized by being at least one kind as which the electron donor organic compound of said coloration nature is chosen from triphenylmethane color phthalides, fluoran, phenothiazins, indolyl phthalides, leuco auramine, rhodamine lactams, rhodamine lactone, indoline, and thoria reel methane.

[Claim 5] The amount hysteresis indicator of radiation irradiation according to claim 1 with which said active species generation organic compound is characterized by having the halogen radical.

[Claim 6] The radiation dose hysteresis indicator sheet which comes to apply the indicator constituent which has a radiation absorbent and/or a radiation excitation fluorescence agent, the electron donor organic compound of coloration nature, and the active species generation organic compound to which coloration of this electron donor organic compound is carried out with a radiation on some base material sheets [ at least ].

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] In case this invention irradiates a radiation at transfusion blood, a medical device, etc., it relates to the indicator which displays a dosage by change of a color.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Although radiation irradiation processing of an X-ray, a gamma ray, etc. is performed for sterilization of a medical device, it is carried out also to transfusion blood in recent years for onset prevention of graft versus host disease (TA-GVHD) by transfusion. The amount of radiation irradiation to transfusion blood is 1/100 or less [ of the radappertization of a medical supply ], and 15-50Gy (1,500-5,000 rads) is suitable for it.

[0003] In order to investigate whether the radiation of an initial complement was irradiated by the irradiated object generally, it is carrying out by making the indicator containing the matter discolored irreversibly intermingled between irradiated objects, taking out after radiation irradiation, and checking the discoloration with a radiation. For example, the thing using admiration acidic dye and a polyvinyl chloride as an indicator for the radappertization of a medical supply is put in practical use. This indicator is not discolored by 50Gy or less which is the amount of radiation irradiation to transfusion blood, although it discolors when the amount of radiation irradiation is 5,000-25,000Gy or more.

[0004] As matter discolored by 15-50Gy radiation irradiation, the inorganic crystal which doped calcium to alkali halide, such as potassium chloride, is known. However, change of a color cannot check this crystal easily and modification in configurations other than a crystal and processing of a crystal are difficult for it. Moreover, the indicator using the polymerization reaction of the polyacetylene compound by the radiation is shown in JP,7-18924,B. However, since this polymerization reaction advances not only with a radiation but with heat, the discoloration of an indicator by the polymerization reaction is not clear [ a reaction ] the top which needs low-temperature management.

**[0005]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the conventional indicator of discoloration extent which checks by change of a color that the amount of radiation irradiation is suitable was inadequate in case radiation irradiation processing is performed to transfusion blood etc., there was a problem of taking.

[0006] It was made in order that this invention might solve the aforementioned technical problem, and it aims at offering the indicator which displays the amount of radiation irradiation clearly simple and exactly.

**[0007]**

[Means for Solving the Problem] the amount hysteresis indicator of radiation irradiation of this invention made in order to attain the aforementioned purpose contains the absorption-of-radiation agent and (or) the radiation excitation fluorescence agent, the electron donor organic compound of coloration nature, and the active species generation organic compound to which coloration of the electron donor organic compound is carried out with a radiation.

[0008] As for an absorption-of-radiation agent, it is desirable that it is at least one kind chosen from the metal of barium, an yttrium, silver, tin, a hafnium, a tungsten, platinum, gold, lead, a bismuth, a zirconium, and a europium and the compound containing this metal. As for the compound containing this metal, a sulfate, a hydrochloride, and a fluoric acid salt are specifically mentioned.

[0009] The salt a radiation excitation fluorescence agent is indicated to be by CaWO<sub>4</sub>, MgWO<sub>4</sub>, and HfP<sub>207</sub>, ZnS:Ag, ZnCdS:Ag, CsI:Na, CsI:Tl, BaSO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, It is desirable that it is at least one kind chosen from the baking object shown by Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, LaOBr:Tm<sup>3+</sup>, BaFCl:Eu<sup>2+</sup>, and BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. ZnS:Ag which is a baking object uses zinc sulfide as a

principal component, and adds and calcinates the silver which is a heavy-metal activator. Other baking objects are obtained similarly.

[0010] It is desirable that it is at least one kind as which the electron donor organic compound of coloration nature is chosen from triphenylmethane color phthalides, fluoran, phenothiazins, indolyl phthalides, leuco auramine, rhodamine lactams, rhodamine lactone, indoline, and thoria reel methane.

[0011] In an example, as triphenylmethane color phthalides, crystal violet lactone, As Malachite Green lactone and fluoran, 3-diethylamino benzo-alpha-fluoran, 3-diethylamino-7-chlorofluoran, 3-diethylamino-7-dibenzylamino fluoran, As 3, 6-dimethoxy fluoran, and phenothiazins, 3, 7-bisdimethyl amino-10-(4'-amino benzoyl) phenothiazin, As indolyl phthalides, 3 and 3-bis(1-ethyl-2-methylindole-3-IRU) phthalide, 3 and 3-bis(1-n-butyl-2-methyl in dollar-3-IRU) phthalide, As leuco auramine, N-(2, 3-dichlorophenyl) leuco auramine, As N-phenyl auramine and rhodamine lactams, a rhodamine-beta-omicron-chloro amino lactam, As rhodamine lactone, as rhodamine-beta-lactone and indoline, 2-(phenyl iminoethane zylidene)-3 and 3'-dimethylindoline, As p-nitrobenzyl leuco methylene blue, benzoyl leuco methylene blue, and thoria reel methane, a bis(4-diethylamino-2-methylphenyl) phenylmethane and tris (4-diethylamino-2-methylphenyl) methane are mentioned. The electron donor organic compound of this coloration nature is usually colorlessness or light color, and has active species, i.e., the property colored in an operation of an electron acceptor, such as Broensted acid and Lewis acid.

[0012] As for an active species generation organic compound, it is desirable to have the halogen radical. If a radiation is irradiated, active species produces an active species generation organic compound irreversibly, and specifically, carbon tetrabromide, the tribromoethanol, and tribromonethyl phenylsulfone are mentioned.

[0013] the amount hysteresis indicator sheet of radiation irradiation has applied to some base material sheets [ at least ] the indicator constituent which has an absorption-of-radiation agent and (or) a radiation excitation fluorescence agent, the electron donor organic compound of coloration nature, and the active species generation organic compound to which coloration of the electron donor organic compound is carried out with a radiation. As for a base material sheet, it is desirable that they are paper or a product made of resin.

[0014] In case radiation treatment is carried out, the amount hysteresis indicator of radiation irradiation is placed near the irradiated object, and if predetermined quantity of radiation is irradiated, it will be discolored.

[0015] Since it discolors depending on the amount of radiation irradiation, the amount hysteresis indicator of radiation irradiation displays a different hue according to radiation irradiation hysteresis. The predetermined hue which the indicator showed shows that the irradiated object has irradiated the early dose. At this time, it is desirable to attach the standard color which shows a predetermined dose to an indicator.

[0016] It is imagined to be what is depended on the following mechanisms that this indicator discolors with a radiation. If a radiation is irradiated by the indicator, the absorption-of-radiation agents in an indicator will be absorbed and scattered about in a radiation, and will cause the phenomenon of the electron pair production which emitted the photoelectric effect, the Compton effect, and an electron. Or while a radiation excitation fluorescence agent absorbs a radiation and causes the same phenomenon as a radiation absorbent, fluorescence phosphorescence luminescence is caused. The generation reaction of the active species from an active species generation organic compound is promoted by these phenomena. Since active species has electronic receptiveness, the charge transfer of the electron donor organic compound of the intermingled coloration nature is induced. Then, since the electron density changes, coloration of the electron donor compound is carried out, and thereby, an indicator discolors it.

[0017] Even when the small dose of 15Gy is irradiated at this indicator, in order that an absorption-of-radiation agent and a radiation excitation fluorescence agent may promote generation of active species, an indicator discolors. This indicator can display the wide range dose of 15Gy - 25,000Gy.

[0018] In addition, accommodation of the hue after discoloration, the shade of a color, and a discoloration rate is possible by adjusting the class and compounding ratio of the above-mentioned matter which compose an indicator according to the dosage dose which should manage an irradiated object.

[0019]

[Example] The example of the amount hysteresis indicator of radiation irradiation of this invention is explained to a detail. A radiation dose hysteresis indicator sheet is obtained by applying to an ink vehicle on the front face of the base material sheet made from plastics, after adding stirring a radiation absorbent, the electron donor organic compound of coloration nature, and an active species generation organic compound and mixing to homogeneity. This indicator sheet is stuck on an irradiated object, and an X-ray is irradiated. An indicator sheet is taken out when an exposure is completed. When the indicator sheet shows the

predetermined hue, it can be checked that expected X dosage has been irradiated.

[0020] Below, the example which made the amount hysteresis indicator of radiation irradiation of this invention as an experiment is explained. Examples 1-20 show the example which made the amount hysteresis indicator sheet of radiation irradiation which applies this invention as an experiment. The examples 1-4 of a comparison show the example which made the indicator sheet besides application of this invention as an experiment.

[0021] The purga script red I-6B(Ciba Specialty Chemicals make) 10 weight section which are indolyl phthalides as an electron donor organic compound of coloration nature, (Example 1) As a radiation activator, as the carbon tetrabromide 10 weight section and an absorption-of-radiation agent The barium-sulfate 10 weight section, The ink vehicle (PAS-800 ink medium: Product made from 10 \*\*\*\*\*) 100 weight section was mixed as a medium, it considered as ink, this was applied to the base material sheet made from a polyethylene film, and the indicator sheet was obtained.

[0022] (Examples 2-6) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having changed purga script red I-6B into the electron donor organic compound of coloration nature given in Table 1.

[0023] (Examples 7 and 8) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having changed carbon tetrabromide into the active species generation organic compound given in Table 1.

[0024] (Examples 9-19) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having changed the barium sulfate into a radiation absorbent or a radiation excitation fluorescence agent given in Table 1.

[0025] (Example 20) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having changed the amount of purga script red I-6B and carbon tetrabromide into the amount given in Table 1.

[0026] (Example 1 of a comparison) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having not mixed purga script red I-6B.

[0027] (Example 2 of a comparison) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having not mixed carbon tetrabromide.

[0028] (Example 3 of a comparison) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having not mixed a barium sulfate.

[0029] (Example 4 of a comparison) The indicator sheet was obtained like the example 1 except having changed the amount of purga script red I-6B and carbon tetrabromide into the amount given in Table 1, and having not mixed a barium sulfate.

[0030] On the indicator sheet of examples 1-19 and the examples 1-3 of a comparison, after irradiating a 15Gy X-ray by X-ray irradiation equipment MBR-1520A-2 (Hitachi Medical [ Corp. ] Corp. make), change of the color tone of an indicator sheet was observed by viewing. The 5000Gy X-ray was irradiated with this equipment at the indicator sheet of an example 20 and the example 4 of a comparison.

[0031] The result of examples 1-20 is shown in Table 1, and the result of the examples 1-4 of a comparison is shown in Table 2.

[0032]

[Table 1]

表. 1 実施例

実施例	呈色性の電子供与体有機化合物 量	活性種生成有機化合物 量	放射線吸収剤・放射線励起蛍光剤		照射前後の色調		
			量	量	前	後	
1	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 赤色
2	クリスタルハイオレットラクトン	10	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 紺色
3	3-ジエチルアミノヘンゾー-α-フルオラン	10	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 桃色
4	3,3-ビス(1-ニブチル-2-メチルイソ-3-イソ)フタリド	10	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 赤色
5	ローダミン-B-O-クロロアミノラクタム	10	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 紫色
6	ペソツイルロイコメチレンブルー	10	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 青色
7	バーガスクリップトレット I-6B	10	トリプロモエタノール	10	硫酸バリウム	10	白色 赤色
8	バーガスクリップトレット I-6B	10	トリプロモメチルフェニルスルホン	10	硫酸バリウム	10	白色 赤色
9	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	フッ化バリウム	10	白色 赤色
10	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	塩化ビスマス	10	白色 赤色
11	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	銀	10	白色 赤色
12	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	スズ	10	白色 赤色
13	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	白金	10	白色 赤色
14	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	金	10	白色 赤色
15	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	鉛	10	白色 赤色
16	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	タンクステン酸カルシウム	10	白色 赤色
17	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	10	白色 赤色
18	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	リン酸バリウム	10	白色 赤色
19	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	BaFCI:Eu <sup>2+</sup>	10	白色 赤色
20	バーガスクリップトレット I-6B	1	四奥化炭素	1	硫酸バリウム	10	白色 深赤色

(量：インキビヒクル100重量部に対する量)

[0033]

[Table 2]

表. 2 比較例

比較例	呈色性の電子供与体有機化合物 量	活性種を生成する有機化合物 量	放射線吸収剤・放射線励起蛍光剤		照射前後の色調		
			量	量	前	後	
1	-	-	四奥化炭素	10	硫酸バリウム	10	白色 白色
2	バーガスクリップトレット I-6B	10	-	-	硫酸バリウム	10	白色 白色
3	バーガスクリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10	-	-	無色 無色
4	バーガスクリップトレット I-6B	1	四奥化炭素	1	-	-	無色 無色

(量：インキビヒクル100重量部に対する量)

[0034] Consequently, although change of the color tone which can check clearly the indicator sheet of the examples 1-19 which apply this invention by viewing appeared when the exposure dose of 15Gy was irradiated, as for the indicator sheet of the examples 1-3 of a comparison besides application of this invention, a color tone did not change.

[0035] Moreover, although change of the color tone which can check clearly the indicator sheet of the example 20 which applies this invention by viewing appeared when the exposure dose of 1000Gy was irradiated, as for the indicator sheet of the example 4 of a comparison besides application of this invention, a

color tone did not change.

[0036] In addition, you may add to a solvent, resin, or a coagulant, and the mixture of the radiation absorbent obtained in the examples 1-20, a radiation excitation fluorescence agent, an electron donor organic compound, and an active species generation organic compound may be directly applied or printed in an irradiated object. You may enclose with resin, a glass container with a lid, or the sealed tube.

[0037]

[Effect of the Invention] As mentioned above, as explained to the detail, it discolors clearly by radiation irradiation, and since the color difference before and behind discoloration is large, the amount hysteresis indicator of radiation irradiation of this invention of this invention can judge the amount of radiation irradiation simple and exactly by viewing. Furthermore, this indicator can display a wide range dose. A radiation control person can check that the exposure has been suitable by using an indicator in the case of radiation irradiation processing of transfusion blood and a medical supply. Workability of an indicator is good.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-131438  
(P2000-131438A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 1 T 1/04		G 0 1 T 1/04	2 G 0 8 8
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	4 C 0 8 2
			E 4 H 0 0 1
11/56		11/56	
11/61		11/61	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-306475	(71)出願人 000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号
(22)出願日	平成10年10月28日(1998.10.28)	(71)出願人 000232922 日油技研工業株式会社 埼玉県川越市的場新町21番地2
		(72)発明者 鎌木 良招 静岡県清水市入江1丁目3番6号 株式会社巴川製紙所情報メディア事業部内
		(74)代理人 100088306 弁理士 小宮 良雄
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 放射線照射量履歴インジケータ

(57)【要約】

【課題】輸血血液等に放射線照射処理の際、放射線照射量が適切であることを確認するため、簡便かつ的確に放射線照射量を表示するインジケータを提供する。

【解決手段】放射線照射量履歴インジケータは、放射線吸収剤および／または放射線励起蛍光剤と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とを含んでいる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放射線吸収剤および／または放射線励起蛍光剤と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とを含む放射線照射量履歴インジケータ。

【請求項2】 前記放射線吸収剤が、バリウム、イットリウム、銀、スズ、ハフニウム、タングステン、白金、金、鉛、ビスマス、ジルコニウム、ユウロピウムの金属、および該金属を含む化合物から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ。

【請求項3】 前記放射線励起蛍光剤が、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgW}_0_4$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7$ で示される塩、 $\text{ZnS:Ag}$ 、 $\text{ZnCdS:Ag}$ 、 $\text{CsI:Na}$ 、 $\text{CsI:Tl}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ 、 $\text{BaFCI:Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ で示される焼成物から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ。

【請求項4】 前記呈色性の電子供与体有機化合物がトリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、およびトリアリールメタン類から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ。

【請求項5】 前記活性種生成有機化合物が、ハロゲン基を有していることを特徴とする請求項1に記載の放射線照射量履歴インジケータ。

【請求項6】 基材シートの少なくとも一部に、放射線吸収剤および／または放射線励起蛍光剤と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とを有するインジケータ組成物を塗布してなる放射線照射量履歴インジケータシート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、輸血血液、医療器具等に放射線を照射するする際、放射線量を色の変化で表示するインジケータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】X線、ガンマ線などの放射線照射処理は、医療器具の滅菌のために行われているが、近年は輸血による移植片対宿主病（T A - G V H D）の発症予防のため輸血血液に対しても行われている。輸血血液への放射線照射量は、医療用具の放射線滅菌の1/100以下であり、15～50Gy (1,500～5,000rad) が適切である。

【0003】一般に、必要量の放射線が被照射物に照射されたかを調べるには、放射線によって不可逆的に変色する物質を含むインジケータを被照射物の間に混在さ

せ、放射線照射の後、取り出してその変色を確認することにより行っている。例えば医療用具の放射線滅菌用のインジケータとしては、感酸性色素とポリ塩化ビニルを用いたものが実用化されている。このインジケータは、放射線照射量が5,000～25,000Gy以上のとき変色するものであるが、輸血血液への放射線照射量である50Gy以下では変色しない。

【0004】15～50Gyの放射線照射で変色する物質として、塩化カリウム等のアルカリハライドにカルシウムをドープした無機結晶が知られている。しかしこの結晶は、色の変化が確認しにくく、結晶以外の形状への変更や結晶の加工が困難である。また、特公平7-18924号公報には、放射線によるポリアセチレン化合物の重合反応を利用したインジケータが示されている。しかしこの重合反応は放射線だけでなく熱によっても進行するため、インジケータは低温管理が必要であるうえ、重合反応による変色が不明瞭である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】輸血血液等に放射線照射処理を施す際、放射線照射量が適切であることを色の変化で確認する従来のインジケータでは、変色程度が不充分であるため、誤認するという問題があった。

【0006】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、簡便かつ的確に放射線照射量を明瞭に表示するインジケータを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の放射線照射量履歴インジケータは、放射線吸収剤および（または）放射線励起蛍光剤と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とを含んでいる。

【0008】放射線吸収剤は、バリウム、イットリウム、銀、スズ、ハフニウム、タングステン、白金、金、鉛、ビスマス、ジルコニウム、ユウロピウムの金属、およびこの金属を含む化合物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。この金属を含む化合物は、具体的には硫酸塩、塩酸塩、フッ酸塩が挙げられる。

【0009】放射線励起蛍光剤は、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgW}_0_4$ 、 $\text{HfP}_2\text{O}_7$ で示される塩、 $\text{ZnS:Ag}$ 、 $\text{ZnCdS:Ag}$ 、 $\text{CsI:Na}$ 、 $\text{CsI:Tl}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 $\text{LaOBr:Tm}^{3+}$ 、 $\text{BaFCI:Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ で示される焼成物から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。焼成物である $\text{ZnS:Ag}$ は、硫化亜鉛を主成分とし、重金属賦活剤である銀を加えて焼成したものである。他の焼成物も同様にして得られる。

【0010】呈色性の電子供与体有機化合物がトリフェニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ロー

ダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、およびトリアリールメタン類から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

【0011】具体例には、トリフェニルメタンフタリド類としてはクリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、フルオラン類としては3-ジエチルアミノベンゾー $\alpha$ -フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、フェノチアジン類としては3, 7-ビスマスジメチルアミノ-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジン、インドリルフタリド類としては3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、ロイコオーラミン類としてはN-(2, 3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-フェニルオーラミン、ローダミンラクタム類としてはローダミン- $\beta$ -o-クロロアミノラクタム、ローダミンラクトン類としてはローダミン- $\beta$ -ラクトン、インドリン類としては2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3, 3'-ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、ベンゾイルロイコメチレンブルー、トリアリールメタン類としてはビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンが挙げられる。この呈色性の電子供与体有機化合物は、通常無色または淡色で、ブレンステッド酸、ルイス酸等の活性種、すなわち電子受容体の作用で発色する性質を有している。

【0012】活性種生成有機化合物は、ハロゲン基を有していることが好ましい。活性種生成有機化合物は、放射線が照射されると不可逆的に活性種が生じるもので、具体的には、四臭化炭素、トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホンが挙げられる。

【0013】放射線照射量履歴インジケータシートは、基材シートの少なくとも一部に、放射線吸収剤および(または)放射線励起蛍光剤と、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とを有するインジケータ組成物を塗布している。基材シートは紙または樹脂製であることが好ましい。

【0014】放射線照射量履歴インジケータは、放射線処理する際に、被照射物の近傍に置かれ、所定の照射線量が照射されると変色する。

【0015】放射線照射量履歴インジケータは、放射線照射量に依存して変色するので、放射線照射履歴に応じて異なった色相を表示する。インジケータが示した所定の色相は、被照射物が初期の放射線量を照射されたことを示している。このとき、インジケータに所定の放射線量を示す標準色を添付しておくことが好ましい。

【0016】このインジケータが放射線によって変色するのは、以下のメカニズムによるものと推察される。インジケータに放射線が照射されると、インジケータ中の放射線吸収剤が放射線を吸収・散乱し、光電効果、コンプトン効果、電子を放出した電子対生成の現象を起こす。あるいは、放射線励起蛍光剤が放射線を吸収し、放射線吸収剤と同様な現象を起こすとともに、蛍光リン光発光現象を起こす。これらの現象により、活性種生成有機化合物からの活性種の生成反応が促進される。活性種は電子受容性を有しているので、混在している呈色性の電子供与体有機化合物の電荷移動を誘発する。すると電子供与体化合物は、その電子密度が変化するため呈色し、これによりインジケータが変色する。

【0017】このインジケータに15 Gyの少ない放射線量を照射したときでも、放射線吸収剤や放射線励起蛍光剤が活性種の生成を促進するため、インジケータが変色する。このインジケータは、15 Gy～25, 000 Gyの広範囲の放射線量を表示させることができる。

【0018】なお、被照射物の管理すべき放射線量照射量に応じて、インジケータを組成する上記物質の種類及び配合比を調整することにより、変色後の色相、色の濃淡及び変色速度の調節が可能である。

#### 【0019】

【実施例】本発明の放射線照射量履歴インジケータの実施例を詳細に説明する。インキビヒクルに、放射線吸収剤、呈色性の電子供与体有機化合物、および活性種生成有機化合物を攪拌しながら添加し、均一に混合した後、プラスチック製の基材シートの表面に塗布することによって、放射線照射量履歴インジケータシートが得られる。このインジケータシートを、被照射物に貼付し、X線を照射する。照射が完了したときインジケータシートを取り出す。インジケータシートが所定の色相を示していることにより、所期のX線量が照射されたことが確認できる。

【0020】以下に、本発明の放射線照射量履歴インジケータを試作した実施例を説明する。実施例1～20は本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートを試作した例を示す。比較例1～4は本発明を適用外のインジケータシートを試作した例を示す。

【0021】(実施例1) 呈色性の電子供与体有機化合物として、インドリルフタリド類であるパーガスクリップトレッドI-6B(チバスペシャルティケミカルズ社製)10重量部、放射線活性剤として四臭化炭素10重量部、放射線吸収剤として硫酸バリウム10重量部、媒体としてインキビヒクル(PAS-800インキメジウム:十篠化工(株)製)100重量部を混合してインキとし、これをポリエチレンフィルム製の基材シートに塗布して、インジケータシートを得た。

【0022】(実施例2～6) パーガスクリップトレッドI-6Bを、表1に記載の呈色性の電子供与体有機化合

物に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0023】(実施例7、8)四臭化炭素を、表1に記載の活性種生成有機化合物に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0024】(実施例9~19)硫酸バリウムを、表1に記載の放射線吸収剤または放射線励起蛍光剤に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0025】(実施例20)パーガスクリプトレッドI-6Bと四臭化炭素の量を表1に記載の量に変えたこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0026】(比較例1)パーガスクリプトレッドI-6Bを混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0027】(比較例2)四臭化炭素を混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0028】(比較例3)硫酸バリウムを混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0029】(比較例4)パーガスクリプトレッドI-6Bと四臭化炭素の量を表1に記載の量に変えたこと、および硫酸バリウムを混合しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、インジケータシートを得た。

【0030】実施例1~19および比較例1~3のインジケータシートに、X線照射装置MBR-1520A-2(日立メディコ(株)社製)により15GyのX線を照射した後、目視によりインジケータシートの色調の変化を観察した。実施例20および比較例4のインジケータシートには、同装置により5000GyのX線を照射した。

【0031】実施例1~20の結果を表1に、比較例1~4の結果を表2に示す。

【0032】

【表1】

表. 1 実施例

実施例	呈色性の電子供与体有機化合物 量	活性種生成有機化合物 量	放射線吸収剤・放射線励起蛍光剤 量	照射前後の色調	
				前	後
1 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	赤色
2 クリスタルバーオレッドラクトン	10	四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	紺色
3 3-ジエチルアミノヘンゾン -オーフルオラン	10	四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	桃色
4 3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルイントル-3-イル)フタリド	10	四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	赤色
5 ローダミン-B-o-クロロアミノラクタム	10	四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	紫色
6 ベンゾイルロイコチレンブルー	10	四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	青色
7 バーガークリップトレット I-6B	10	トリアセトエタノール	10 硫酸バリウム	10 白色	赤色
8 バーガークリップトレット I-6B	10	トリアセモチルフェニルスルホン	10 硫酸バリウム	10 白色	赤色
9 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 フッ化バリウム	10 白色	赤色
10 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 塩化ビスマス	10 白色	赤色
11 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 銀	10 白色	赤色
12 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 スズ	10 白色	赤色
13 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 白金	10 白色	赤色
14 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 金	10 白色	赤色
15 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 鉛	10 白色	赤色
16 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 タングステン酸カルシウム	10 白色	赤色
17 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce	10 白色	赤色
18 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 リン酸バリウム	10 白色	赤色
19 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	10 BaFCl:Eu <sup>2+</sup>	10 白色	赤色
20 バーガークリップトレット I-6B	1	四奥化炭素	1 硫酸バリウム	10 白色	濃赤色

(量：インキビヒクル100重量部に対する量)

## 【0033】

\* \* 【表2】  
表. 2 比較例

比 較 例	呈色性の電子供与体有機化合物 量	活性種を生成する有機化合物 量	放射線吸収剤・放射線励起蛍光剤 量	照射前後の色調	
				前	後
1	-	- 四奥化炭素	10 硫酸バリウム	10 白色	白色
2 バーガークリップトレット I-6B	10	-	- 硫酸バリウム	10 白色	白色
3 バーガークリップトレット I-6B	10	四奥化炭素	-	-	無色
4 バーガークリップトレット I-6B	1	四奥化炭素	-	-	無色

(量：インキビヒクル100重量部に対する量)

【0034】この結果、15 Gyの照射線量を照射したとき、本発明を適用する実施例1～19のインジケーターシートは目視により明瞭に確認できる色調の変化が現れたが、本発明を適用外の比較例1～3のインジケーターシートは色調が変化しなかった。

【0035】また、1000 Gyの照射線量を照射した

とき、本発明を適用する実施例20のインジケーターシートは目視により明瞭に確認できる色調の変化が現れたが、本発明を適用外の比較例4のインジケーターシートは色調が変化しなかった。

【0036】なお、実施例1～20で得られた、放射線吸収剤、放射線励起蛍光剤、電子供与体有機化合物およ

び活性種生成有機化合物の混合物を、溶媒、樹脂、または凝固剤に添加してもよく、被照射物に直接、塗布または印刷してもよい。樹脂またはガラス製の蓋付き容器または封管に封入してもよい。

## 【0037】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明の本発明の放射線照射量履歴インジケータは、放射線照射に\*

\* よって明瞭に変色し、変色前後の色差が大きいため、放射線照射量を目視により簡便かつ的確に判断できるものである。さらにこのインジケータは広範囲の放射線量を表示することができる。放射線管理者はインジケータを用いることにより輸血血液や医療用具の放射線照射処理の際、照射量が適切であったことを確認することができる。インジケータは加工性が良好である。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 9 K 11/68	C Q C	C 0 9 K 11/68	C Q C
11/84		11/84	
11/85		11/85	
// A 6 1 N 5/10		A 6 1 N 5/10	
(72)発明者 春本 大介	埼玉県坂戸市泉町3-11-7 パークサイ	(72)発明者 白瀬 仁士	埼玉県熊谷市別府4-92-1 サンパルク
ドシティ206号		301	
(72)発明者 水沢 弘道	埼玉県鶴ヶ島市富士見4-23-5 マリオ	F ターム(参考)	2C088 BB09 BB19
ン若葉台404			4C082 AC02 AC03 AP02
(72)発明者 丹羽 由輝代	埼玉県川越市霞ヶ関東2-8-12 サンペ		4H001 CA08 XA08 XA09 XA12 XA14
ア202			XA15 XA16 XA17 XA20 XA30
			XA39 XA48 XA53 XA55 XA56
			XA57 XA72 XA74